

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 418 (2016), 105 – 110

УДК 541.13

**INFLUENCE OF POLYETHYLENE GLYCOL  
ON THE PURITY DEGREE OF  
CATHODIC THALLIUM****G.A. Seilkhanova, E.Zh. Ussipbekova, A.V. Berezovski, A.A. Utesheva**Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty.  
enlik-86taraz@mail.ru**Keywords:** polyethylene glycol, lead, iron, complex formation, thermodynamic characteristics, electrolysis, thallium**Abstract.** Compounds, stability constants of polymer-metal complexes of lead and iron with polyethylene glycol (PEG) with the modified Byerrum method were determined. Complex particles of PEG structure are formed in the studied systems: PEG: Pb<sup>2+</sup> = 4:1, PEG: Fe<sup>3+</sup> = 6:1. The influence of ionic strength and temperature on the stability of formed coordination compounds was established. It was found that the stability of complexes increases with the growth of the ionic strength of a solution and the temperature. Based on the obtained experimental data changes of thermodynamic characteristics ( $\lg K^0$ ,  $\Delta rG^0$ ,  $\Delta rH^0$ ,  $\Delta rS^0$ ) in the process of polyethylene glycol complex formation with lead and iron ions have been calculated. Electrochemical researches directed at receiving pure thallium from model solutions consisting of metal-impurity ions at various pH values were conducted. It is determined that the degree of the purity of thallium on the cathode at pH = 1 and pH = 5 accounts for 97,4% and 98,7% respectively. Polyethylene glycol (PEG) was added to electrolyte composition in order to increase the degree of the purity of metallic thallium. It is concluded that the degree of the purity of precipitated thallium is higher in the presence of PEG, and accounts for 99,10%.**ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ  
НА СТЕПЕНЬ ЧИСТОТЫ КАТОДНОГО ТАЛЛИЯ****Г.А. Сейлханова, Е.Ж. Усипбекова, А.В. Березовский, А.А. Утешева**

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

**Ключевые слова:** полиэтиленгликоль, свинец, железо, комплексообразование, термодинамические характеристики, электролиз, таллий**Аннотация.** В работе модифицированным методом Бьеррума определены составы, константы устойчивости полимерметаллических комплексов свинца, железа с полиэтиленгликолем (ПЭГ). В исследуемых системах образуются комплексные частицы состава ПЭГ:Pb<sup>2+</sup>=4:1, ПЭГ:Fe<sup>3+</sup>=6:1. Установлено влияние ионной силы и температуры на устойчивость образующихся координационных соединений. С ростом ионной силы раствора и температуры устойчивости комплексов повышается. На основе полученных экспериментальных данных рассчитаны изменения термодинамических характеристик ( $\lg K^0$ ,  $\Delta rG^0$ ,  $\Delta rH^0$ ,  $\Delta rS^0$ ) в процессе комплексообразования полиэтиленгликоля с ионами свинца, железа. Проведены электрохимические исследования направленные на получение чистого таллия из модельных растворов, содержащих ионы металлов-примесей при различных значениях pH. Установлено, что степень чистоты таллия на катоде при pH=1 составляет 97,4% и pH=5 равно 98,7%. С целью повышения степени чистоты металлического таллия в состав электролита добавлен полиэтиленгликоль (ПЭГ). Сделан вывод, что в присутствии ПЭГ степень чистоты осажденного таллия выше и составляет 99,10%.

**Введение.** Перспективным направлением в вольтамперометрии является использование водорастворимых комплексообразующих реагентов для улучшения селективности определяемых элементов, что позволяет достичь значительно более высокой эффективности и избирательности по сравнению с другими методами [1,2]. Особенностью водорастворимых полимеров является то, что они значительно ослабляют взаимодействие компонентов в металлической фазе на поверхности электрода, что способствует заметному повышению селективности определения ионов металлов в многокомпонентных системах. Это объясняется разной устойчивостью комплексов металлов с полимерными реагентами.

Вещества, способные адсорбироваться на границе раздела электрод-электролит, влияют на электрохимические процессы. Поверхностно-активные вещества, в частности, имеющие полимерную природу, нашли широкое применение для улучшения качества катодных осадков, получения металлических покрытий с заданными свойствами. В работах [3-8] при изучении разряда ионов металлов в кислых электролитах обнаружили заметную поляризацию электрода при введении полимерных соединений (ПАВ) и объяснили данный факт образованием координационных соединений металлов с ПАВ в объеме раствора.

Известно, что одновалентный таллий мало склонен к комплексообразованию [9-12], в то время как ионы металлов, которые являются примесями в составе черного металла, в частности, ионы свинца и железа характеризуются донорно-акцепторными свойствами [13-15]. Поэтому для обеспечения селективного осаждения таллия в состав электролита был добавлен полимерный лиганд – полиэтиленгликоль (ПЭГ). На первом этапе были проведены фундаментальные исследования направленных на установление состава, устойчивости полиэтиленгликолевых комплексов ионов металлов-примесей. С целью прогнозирования возможности протекания реакций комплексообразования проведены расчеты их термодинамических характеристик. Далее показано влияние полиэтиленгликоля на степень чистоты катодного таллия.

#### **Методы исследования**

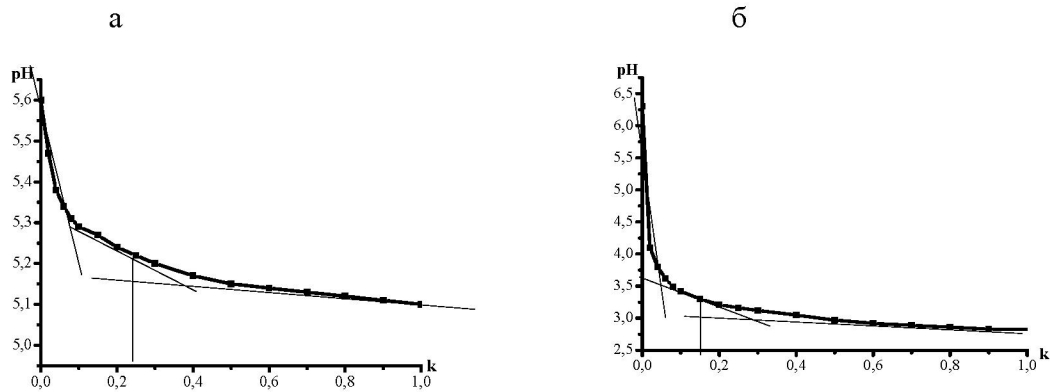
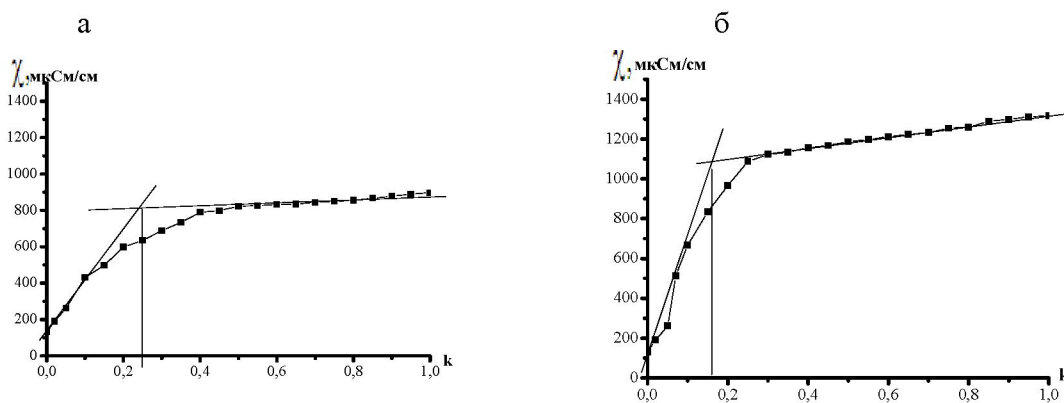
Потенциометрические измерения проведены на иономере рХ-150МИ с использованием хлорсеребряного и стеклянного электродов. Кондуктометрические исследования выполнены на кондуктометре РНУВЕ (13702.93., Германия) с платиновыми электродами фирмы Инфраспак-аналит. Все исследования проведены в термостатированных условиях.

Электрохимические измерения проведены на потенциостате - гальваностате AUTOLAB-30 с компьютерной станцией управления в потенциостатическом режиме в растворах 0,001М  $Tl_2SO_4$ , фоновым электролитом служил  $Na_2SO_4$ . Площадь рабочего электрода была равна  $1\text{см}^2$ , в качестве вспомогательного электрода использована платина, а хлорсеребряный электрод служил электродом сравнения.

#### **Результаты и обсуждение исследования**

Для определения состава образующихся комплексов использованы потенциометрический, кондуктометрический методы. На основе анализа экспериментальных данных установлено, что ионы  $Tl^+$  практически не образуют координационные соединения с ПЭГ. На рисунке 1а и 1б приведены кривые титрования ПЭГ солями свинца (II), железа (III). Как видно из рисунков, смешение водного раствора ПЭГ с растворами данных солей сопровождается понижением рН среды. Из кривых титрования найдены оптимальные мольные соотношения реагирующих компонентов  $k$  ( $k=[M^{n+}]/[ПЭГ]$ ): ПЭГ: $Pb^{2+}$  ( $k=0,25$ ), ПЭГ: $Fe^{3+}$  ( $k=0,15$ ). Следовательно, в исследуемых системах образуются комплексные частицы состава ПЭГ: $Pb^{2+}=4:1$ , ПЭГ: $Fe^{3+}=6:1$ , т.е. на четыре и шесть составных звеньев полимерного лиганда соответственно приходится один ион металла.

Составы образующихся комплексов ПЭГ- $M^{n+}$  также найдены на основе зависимости удельной электропроводности от соотношения исходных компонентов (рисунок 2а и 2б). Результаты кондуктометрических исследований находятся в соответствии с потенциометрическими данными.

Рисунок 1 - Кривые потенциметрического титрования ПЭГ солями  $Pb^{2+}$  (а),  $Fe^{3+}$  (б)  $k = [Me^{n+}]/[ПЭГ]$ Рисунок 2 - Кривые кондуктометрического титрования ПЭГ солями  $Pb^{2+}$  (а),  $Fe^{3+}$  (б)  $k = [Me^{n+}]/[ПЭГ]$ 

Для уточнения состава и определения прочности полимерметаллических комплексов указанных ионов металлов с ПЭГ был использован модифицированный метод Бьеррума [16]. Ступенчатые константы устойчивости найдены из кривых образования комплексов в системе координат  $\bar{n} - p[L]$ . В таблице 1 представлены общие константы устойчивости ( $\lg K$ ) полимерметаллических комплексов, соответствующие значениям ионной силы раствора 0,1; 0,5; 0,75 при температурах 298К, 308К, 318К. На основе полученных данных рассчитаны стандартные термодинамические константы устойчивости ( $\lg K^0$ ).

Таблица 1 - Значения констант устойчивости полиэтиленгликолевых комплексов: ПЭГ- $Pb^{2+}$ , ПЭГ- $Fe^{3+}$ 

Т, К	I, моль/л	$\lg K$	
		ПЭГ - $Pb^{2+}$	ПЭГ - $Fe^{3+}$
298	0	13,11±0,16	22,10±0,23
	0,1	12,56±0,15	22,28±0,23
	0,5	12,89±0,15	25,85±0,25
	0,75	14,12±0,20	25,76±0,30
308	0	13,31±0,16	24,90±0,25
	0,1	12,71±0,15	25,55±0,24
	0,5	13,63±0,16	25,92±0,24
	0,75	13,47±0,16	26,19±0,29
318	0	14,60±0,17	26,40±0,26
	0,1	15,90±0,18	26,71±0,25
	0,5	13,87±0,16	27,50±0,26
	0,75	14,95±0,20	29,34±0,30

Анализ констант устойчивости указанных ПМК показывает на то, что полиэтиленгликолевый комплекс железа (III) характеризуется максимальной прочностью (таблица 1), что обусловлено наличием более высокого положительного заряда, который создает большую напряженность электрического поля, в результате чего силы электростатического притяжения между центральным ионом и лигандом усиливаются. Кроме того, комплексы состава 6:1 более прочные, чем состава 4:1, вследствие влияния хелатного эффекта [17].

Как видно из таблицы 1, устойчивость полимерметаллических комплексов увеличивается с ростом температуры и ионной силы. Повышение устойчивости ПМК с ростом ионной силы раствора обусловлено, увеличением локальной концентрации и доступностью функциональных групп для координации в клубке макромолекулы.

С целью установления возможности протекания процессов комплексообразования ионов металлов с полиэтиленгликолем необходимы знания их термодинамических характеристик: изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии [18,19]. В таблице 2 представлены рассчитанные в работе величины:  $\Delta rG^0$ ,  $\Delta rH^0$ ,  $\Delta rS^0$  исследуемых реакций.

Как видно из таблицы 2, отрицательные по знаку величины изменения энергии Гиббса свидетельствуют о самопроизвольном протекании процессов комплексообразования в прямом направлении. Реакции комплексообразования ионов свинца, железа с полиэтиленгликолем сопровождаются эндоэффектами, на что указывают положительными значениями энтальпии. Поэтому с ростом температуры происходит смещение химического равновесия в сторону образования полимерных комплексов, что приводит к увеличению их констант устойчивости. Следует отметить, что процессы комплексообразования в системах ПЭГ-Pb<sup>2+</sup>, ПЭГ-Fe<sup>3+</sup> характеризуются положительными значениями энтропии, что, вероятно, обусловлено разрушением гидратных оболочек лигандных групп ПЭГ, вытеснением молекул воды из первой координационной сферы ионов металла.

Таблица 2 – Термодинамические характеристики процессов комплексообразования ионов Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> с полиэтиленгликолем

Комплекс	T, K	$\lg\beta^0$	$-\Delta rG$ , кДж/моль	$\Delta rH$ , кДж/моль	$\Delta rS$ , Дж/(моль·К)
ПЭГ- Pb <sup>2+</sup>	298	13,10±0,16	74,82±1,03	137,01±1,39	413,86±3,80
	308	13,31±0,16	78,35±1,03		
	318	14,60±0,17	88,83±1,05		
ПЭГ- Fe <sup>3+</sup>	298	22,10±0,23	126,10±1,12	432,75±4,35	1169,46±9,73
	308	24,90±0,25	146,72±1,51		
	318	26,40±0,26	163,65±1,65		

Для получения чистого таллия был приготовлен модельный раствор следующего состава: 95% - Tl, 2.5% - Pb, 0.75% -Cu, 1.5% - Cd, 0.25% - Fe (данный состав соответствует 95% черновому таллию). При проведении процесса электрохимического рафинирования таллия при pH=1 и pH=5 на катоде (катод - стеклоуглерод (СУ)) вместе с таллием соосажаются металлы-примеси такие как, кадмий, свинец и медь. Содержание этих металлов минимально в анодном осадке при pH=5. Это, вероятно, связано с более высоким значением pH гидратообразования этих примесей в отличие от таллия и железа. На катоде кадмий и медь выделяются в значительном количестве, ввиду близких электродных потенциалов с таллием. Как видно из таблицы 3 степень чистоты таллия на катоде при pH=1 составляет 97,4% и pH=5 - 98,7%.

С целью повышения степени чистоты металлического таллия в состав электролита был добавлен полимерный лиганд – полиэтиленгликоль (ПЭГ). Исследования проведены при pH = 5. При этом значении pH, согласно литературным данным и результатам проведенных нами

исследований, происходит образование полиэтиленгликолевых комплексов меди, свинца, кадмия, железа [20], что обеспечивает высокую селективность осаждения на катоде металлического таллия. Анализ растворов на содержание ионов металлов проведен атомно-эмиссионным методом, данные представлены в таблице 3.

Как видно из таблицы 3, степень чистоты таллия, осажденного в отсутствие полимера составляет 98,7% (рН=5), а с добавлением ПЭГ в состав элетролита – 99,1%.

Таблица 3 – Результаты анализа осажденных Тl, Тl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на наличие примесей атомно-эмиссионным методом

Электрод, рН	Содержание Тl, %	Содержание Cd, %	Содержание Cu, %	Содержание Fe, %	Содержание Pb, %
до электролиза	95,000	1,500	0,750	0,250	2,500
Катод, (СУ) рН=1	97,400	0,430	1,500	0,170	0,500
Катод, рН=5	98,700	0,350	0,450	0,130	0,370
Катод (СУ), рН=5 (в присутствии ПЭГ)	99,100	0,240	0,460	0,200	0

**Выводы.** На основе анализа результатов потенциометрических, кондуктометрических исследований установлены составы полиэтиленгликолевых комплексов свинца и железа: ПЭГ:Pb<sup>2+</sup>=4:1, ПЭГ:Fe<sup>3+</sup>=6:1. С ростом ионной силы раствора и температуры устойчивости комплексов повышается. Рассчитанные в работе термодинамические величины  $\Delta rG^0$ ,  $\Delta rH^0$ ,  $\Delta rS^0$  указывают на потенциальную возможность процессов комплексообразования ПЭГ с ионами Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>. Установлено, что степень чистоты таллия на катоде при рН=1 составляет 97,4% и рН=5 - 98,7% без добавления ПЭГ. При введении ПЭГ в состав электролита степень чистоты осажденного таллия повышается и составляет 99,10%.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гусаков В.Н. Вольтамперометрия комплексов глицирризиновой кислоты с рядом биологически активных нитросоединений. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Уфа. – 1995. – 144с.
- [2] <http://chem21.info/article/112396/>
- [3] Maher J. P. Aluminium, gallium, indium, and thallium // Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A. – 2003. – №99. – P. 43–62.
- [4] Трохименко О.М., Сухан В.В., Набиванец Б.И., Ищенко В.Б. Сорбционное концентрирование таллия (I) на пенополиуретане, модифицированном молибдофосфатом // Журнал аналитической химии. – 2000. – том 55. – № 7. – С. 698-701.
- [5] Сладков В.Е., Осипова Е.А., Каменев А.И., Шкинев В.М. Электрохимическое поведение ионов Ag(I) на угольном пастовом электроде в водных растворах полиэтиленмина // Вестник Московского университета. – Серия 2. – Химия. – 1998. – Т.39. – №3. С.178-180.
- [6] Широкова В.И., Кабанова О.Л. Кулонометрическое определение миллиграммовых количеств таллия при контролируемом потенциале // Журнал аналитической химии. – 1993. – Т 48. – С.1639-1643.
- [7] Полинский В.С., Пшежецкий А.С. Особенности комплексообразования в системе Co<sup>2+</sup>-полиэтиленмин // Высокомолекулярные соединения. – 1981. – Т. А23. – №2. – С. 246-254.
- [8] Гараева Г. Р., Степанов А. А., Царькова Т. Г. Успехи в химии и химической технологии // Влияние режимов электрополимеризации пиррола на терморасширенном графите на электрохимические свойства и гемосовместимость подложки. – № 9. – Т 24. – 2010. С. 213-216.
- [9] Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов: учебник для вузов. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Металлургия, 1991. - 432 с.
- [10] Moeschlin S. Thallium poisoning // Clinical Toxicology. – 1980. – Vol.17. – P.133–146. <http://dx.doi.org/10.3109/15563658008985073>
- [11] Kemper F., Bertram H. Thallium. Metall of Their Compound. – Germany; Muenster, 1991. - P. 1271-1241.
- [12] Nriagu J.O. (Ed.) Thallium in the Environment. Advances in Environmental Science and Technology. – NY: Wileyand Sons, 1998. - Vol. 29. – 284 p.
- [13] Бимендина Л.А., Яшкарлова М.Г., Кудайбергенов С.Е., Бектуров Е.А. Полимерные комплексы. - Семипалатинск, 2003. – 285 с.
- [14] Кудайбергенов С.Е., Фролова В. А., Канапьянова Г. С., Кабо В. Я., Бектуров Е. А. Изучение комплексообразования гидролизированных полиакриламидов с хлоридом железа III. Известия АН КазССР, серия химическая, 1987, № 3 С.185-188.

- [15] Амиргалиева Т.М. Закономерности процессов комплексообразования ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Au^{3+}$  с полиэтиленгликолем и низкомолекулярными лигандами. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Алматы, 2006.-116 с.
- [16] Бьеррум Я.С. Образования аминов металлов в водном растворе. М.: Иностран.лит, 1961. - С. 274.
- [17] Инцеди Я.В. Применение комплексов в аналитической химии. - М.: Мир, 1979. - 376 с.
- [18] Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В.. Основы физической химии. Теория и задачи. - М.: Экзамен, 2005. - 480 с.
- [19] Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. I. - С.-Пб: АНО НПО «Мир и Семья», 2002. - 964 с.
- [20] Оспанова А.К., Ашимхан Н.С., Дуйсенова М.У. Сулы және сулы-органикалық ортада кадмий (II) ионының полиэтиленгликольмен комплекстүзу процесін зерттеу // Студенттер мен жас ғалымдардың «Ғылым әлемі» атты халықаралық конференциясы. -2013. - Алматы. - Б. 33.

## REFERENCES

- [1] Gusakov V.N. Voltammetry glycyrrhizin acid complexes with a number of biologically active nitro compounds. Abstract of dissertation for the degree of Candidate of Chemical Sciences. Ufa. (1995)144(in Russ).
- [2] <http://chem21.info/article/112396/>
- [3] Maher J. P. Aluminium, gallium, indium, and thallium // Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A. 99 (2003) 43–62
- [4] Trokhimenko O.M., Sukhan V.V., Nabivanets B.I., Ishenko V.B. Zhurnal analiticheskoi khimii. 55 (2000) 698-701(in Russ).
- [5] Sladkov V.E., Osipova E.A., Kamenev A.I., Shkinev V.M. Vestnik Moskovskogo universiteta. 39 (1998)178-180 (in Russ).
- [6] Shirokova V.I., Kabanova O.L. Zhurnal analiticheskoi khimii. 48 (1993) 1639-1643 (in Russ).
- [7] Polinskii V.S., Pshchetskii A.S. Vysokomolekuliarnye soedineniia. 2 (1981) 246-254 (in Russ).
- [8] Garaeva G. R., Stepanov A. A., Tsarkova T. G. Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii. 24 (2010) 213-216 (in Russ).
- [9] Zelikman A.N. Korshunov V.G. Metallurgy of Rare Metals. (1991) 432 (in Russ).
- [10] Moeschlin S. Thallium poisoning // Clinical Toxicology. 17 (1980)133–146. <http://dx.doi.org/10.3109/15563658008985073>
- [11] Kemper F., Bertram H. Thallium. Metall of Their Compound. - Germany; Muenster.(1991)1271-1241.
- [12] Nriagu J.O. Thallium in the Environment. Advances in Environmental Science and Technology. 29 (1998)284
- [13] Bimendina L.A., Yashkarova M.G., Kudaibergenov S.E., Bekturov E.A . Polymer complexes.(2003)285 (in Russ).
- [14] Kudaibergenov S.E., Frolov V.A., Kanapyanova G.S., Cape V.Y., Bekturov E.A. Proceedings of the Academy of Sciences of the Kazakh SSR, a series of chemical. 3(1987)185-188(in Russ).
- [15] Amirgalieva T.M. The thesis for the degree of Candidate of Chemical Sciences. Almaty( 2006)116(in Russ).
- [16] Berrum Ia.S. Amines, form metal in aqueous solution.M.: Inostr.lit, (1961) 274 (in Russ).
- [17] Intsedi Ia.V. The use of complexes in analytical chemistry. - M.: Mir, (197) 376 (in Russ).
- [18] Eremin V.V., Kargov S.I., Uspenskaia I.A., Kuz'menko N.E., Lunin V.V.. Fundamentals of Physical Chemistry. Theory and problems. - M.: Ekzamen, 2005, 480 (in Russ).
- [19] The new handbook chemist and technologist. Analytical chemistry. Part I. St. Petersburg: ANO NGO "Peace and Life" .(2002) ISBN:5943650466. (in Russ).
- [20] Ospanova A.K., Ashimhan N.S., Duysenova M.U. "World of Science" International conference of students and young scientists. (2013) 33 (in Kaz).

## КАТОДТЫ ТАЛЛИЙ ТАЗАЛЫҚ ДӘРЕЖЕСІНЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДІҢ ӘСЕРІ

Г.А. Сейлханова, Е.Ж. Усипбекова, А.В. Березовский, А.А.Утешева

әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы

**Кілт сөздер:** полиэтиленгликоль, қорғасын, темір, комплекстүзілу, термодинамикалық сипаттамалар, электролиз, таллий.

**Түйіндеме.** Жұмыста Бьеррумнің түрлендірілген әдісі арқылы қорғасын, темірдің полиэтиленгликольмен (ПЭГ) полимерметалды комплекстерінің құрамы, тұрақтылық константалары анықталынды. Зерттелетін жүйеде ПЭГ:Рb<sup>2+</sup>==4:1, ПЭГ:Fe<sup>3+</sup>=6:1 құрамды комплексті бөлшектер түзіледі. Түзілген комплекстердің құрақтылығына иондық күш пен температураның әсері қарастырылды. Иондық күш пен температураның жоғарылауымен комплекстердің құрақтылығы өседі. Алынған тәжірибелік мәндер негізінде арқылы қорғасын, темір иондарының полиэтиленгликольмен комплекстүзу процесінің термодинамикалық сипаттамаларының өзгерістері ( $\lg K^0$ ,  $\Delta rG^0$ ,  $\Delta rH^0$ ,  $\Delta rS^0$ ) есептелінді. Құрамында металл иондары-бөгде зат бар модельді ерітіндіден таза таллий алуға бағытталған рН-тың әр түрлі мәндерінде электрохимиялық зерттеулер жүргізілді. Таллийдің тазалық дәрежесі рН=1 мәнінде 97,4% және рН=5 мәнінде 98,7% екендігі белгілі болды. Металдық таллийдің тазалық дәрежесін жоғарылату мақсатында электролит құрамына полиэтиленгликоль (ПЭГ) енгізілді. ПЭГ қатысында тұнған таллийдің тазалық дәрежесі жоғары және 99,10% болатыны анықталынды.

Поступила 02.07.2016 г.